Ueber

Propan und Aethan

in flüssigem Zustand.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Adolf Hainlen

aus Geislingen a/St.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1894.

Ueber

Propan und Aethan

in flüssigem Zustand.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Adolf Hainlen

aus Geislingen a/St.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1894.

Von der Fakultät angenommen am 23. Mai 1894.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0074

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer, der mir mit Rat und That beistand, spreche ich dafür meinen aufrichtigen Dank aus, ebenso wie Herrn Professor Dr. Braun für die freundliche Unterstützung mit den nötigen physikalischen Hilfsmitteln.

Für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen bin ich diesen meinen hochverehrten Lehrern wie auch Herrn Professor Dr. Seubert zu besonderem Danke verpflichtet.

Ueber Propan und Aethan im flüssigen Zustand.

Die Homologen des Grubengases Aethan und Propan sind seither noch nicht eingehender auf ihr Verhalten im flüssigen Zustand untersucht worden. Während vom Methan und Butan die Werte für den Siedepunkt, das spezifische Gewicht der verflüssigten Gase u. s. w. schon seit längerer Zeit bestimmt sind, findet sich für die dazwischen liegenden Glieder, das Aethan und Propan, nur von letzterem eine Angabe des Siedepunkts zu —17°, die jedoch offenbar auf einem Irrtum beruht, da das Gas erst unter —30° sich zu einer Flüssigkeit kondensieren lässt.

Für das Aethan wurde schon im Jahre 1877 von Cailletet[1]) die Angabe gemacht, das Gas übe bei +4° C. einen Druck von 46 Atmosphären aus. Dewar[2]) fand in einer späteren Untersuchung, dass die kritische Temperatur bei 35° C. liege und der zugehörige Druck 45,2 Atm. betrage.

Die beiden Angaben weichen also ganz bedeutend von einander ab.

In meinen hier vorliegenden Untersuchungen über die beiden Gase wurden die Beobachtungen zuerst an dem Propan angestellt, da sich dieses am leichtesten verflüssigen liess.

Das **Propan** C_3H_8 wurde nach einer im hiesigen Laboratorium von Köhnlein[3]) aufgefundenen Methode dargestellt, durch Einwirken von Aluminiumchlorid auf Propyljodid im zugeschmolzenen Glasrohr bei 130°.

Etwa 4 Gr. frisch bereitetes Aluminiumchlorid wurden mit ca. 10 Gr. Propyljodid in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die 40 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser hatte. Um keinen zu hohen Druck zu bekommen, wurde die Röhre, nachdem sie zu einer Capillare ausgezogen worden war, luftleer gepumpt und die Capillare abgeschmolzen. Die geschlossene Röhre wurde dann 20 Stunden

1) Compt. rend. **85**, p. 851. (1877.)
2) Phil. Mag. (5) **18**, p. 210. (1884.)
3) Ber. D. chem. Ges. **16a**, p. 560. (1883.)

lang auf 130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten kam sie in eine Kältemischung und konnte, ohne dass man allzu grossen Druck befürchten musste, geöffnet, und das Gas in einem Gasometer über Wasser angesammelt werden.

Um die Reinheit des Produktes, auf welche besonders zu achten war, zu prüfen, wurden von dem Gas einige Analysen gemacht, welche übereinstimmende Resultate ergaben.

Ergebnis der Analyse:

Anfangsvolumen A	2,623		
		O_2 =	21,268
+ O_2	23,891		
		Kontraktion	7,816
nach der Explosion	16,075		
		CO_2	7,843
— CO_2	8,232		

daraus C = 2,979, K = 2,99. Die Formel für das Gas ist somit $\underset{2,99}{C}\ \underset{7,916}{H}$ statt C_3H_8.

Der Siedepunkt des Gases konnte hierauf auf folgende Weise bestimmt werden (Fig. 1):

In dem kleinen Gasometer A war das Propan aufgesammelt. Es wurde zuerst in der Uförmigen Röhre B mit Alkohol gewaschen, um etwa anwesende Propyljodiddämpfe abzuhalten, in C und D wurde es mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und dann zum erstenmal in der Röhre E durch Abkühlen mit fester Kohlensäure kondensiert.

Durch langsames Verdunstenlassen der Flüssigkeit in E gelangte das Gas in den eigentlichen Versuchsapparat S. Die Kondensation in E sollte bezwecken, Verunreinigungen, auch etwaige Feuchtigkeit zurückzuhalten, das Gas wurde gewissermassen einem Destillierprozess unterzogen.

Das Glasgefäss S gleicht in seiner Form einem kleinen Destillierkolben. Durch ein seitliches Ansatzrohr tritt das Gas ein, verdrängt die Luft, die durch das Rohr i entweicht, und kondensiert sich an dem oberen Teil des Gefässes, der mit einem Filzmantel g, gefüllt mit fester Kohlensäure, umgeben ist. Das verflüssigte Gas sammelt sich im unteren Teil des Apparats, der durch einen Filzmantel h gegen Erwärmung von aussen geschützt wird.

Entfernt man diesen Mantel, so kommt die Flüssigkeit durch die Wärme der umgebenden Luft oder der angenäherten Hand zum Sieden, der Dampf verdichtet sich am oberen abgekühlten Teile des Glasgefässes wieder und fliesst zurück, so dass die Beobachtung beliebig lange fortgesetzt werden kann.

Am Anfang des Versuchs stellte sich gerne Siedeverzug ein, was durch ein plötzliches Aufwallen der Flüssigkeit bei Erschütterung des Apparats sich bemerkbar machte. Nach einiger Zeit blieb die Flüssigkeit ganz regelmässig und geraume Zeit im Sieden, ein eintauchendes Quecksilberthermometer zeigte während dessen —38°. Das Thermometer wurde später mit dem Lufthermometer verglichen und es ergaben sich nach diesem dafür —37°, was also der Siedepunkt des Propans wäre. Der herrschende Druck betrug 760 mm, er wurde unter Berücksichtigung des Barometerstandes durch entsprechende Einstellung der Wassersäule in dem mit dem Apparat verbundenen Gasometer gerade auf diese Höhe gebracht.

Das Propan lässt sich mittelst fester Kohlensäure in flüssigem Zustand leicht in genügend starke Glasröhren einschmelzen. Als Flüssigkeit erscheint es ganz farblos und etwas weniger beweglich wie Kohlensäure.

In einer engen zugeschmolzenen Glasröhre, die zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde auch die kritische Temperatur des Gases bestimmt. Zu diesem Zweck tauchte die Röhre neben einem Thermometer in ein Bad von flüssigem Paraffin, welches langsam erhitzt wurde. Die Temperatur konnte mittelst eines Rührers überall gleichförmig gehalten werden.

Es zeigten sich bei dem Versuche folgende Erscheinungen:

Bei der Erhitzung des Apparats auf 101° C beginnt der Meniskus der Flüssigkeit in der Röhre undeutlich zu werden, es ist jedoch noch bei 109° ein Unterschied des Gases und der Flüssigkeit an der unregelmässigen Lichtbrechung in der Gegend der Grenze wahrzunehmen, der bei 110° verschwindet. Beim Abkühlen tritt die bekannte Nebelbildung bei 102,0° ein.

Die Beobachtungen wurden einigemale wiederholt und ergaben immer dasselbe Resultat. Es ist also die kritische Temperatur erheblich verschieden, je nachdem man sie definiert.

Um die Dampfspannungen des Propans bei verschiedener Temperatur zu messen, diente eine **U**förmige Glasröhre, deren Schenkel etwa 25 cm lang waren. Der eine Schenkel war oben geschlossen,

er hatte eine Millimeter-Teilung und wurde zuerst auskalibriert, sodann mit gut getrockneter Luft gefüllt, welche durch eine Quecksilbersäule von dem andern Schenkel abgesperrt wurde. Nachdem die Stellung dieser Quecksilbersäule mit dem Fernrohr bestimmt war unter Berücksichtigung der herrschenden Temperatur und des Barometerstandes, wurde der andere Schenkel mit fester Kohlensäure abgekühlt, mit flüssigem und gasförmigen Propan angefüllt und oben zugeschmolzen.

Der ganze Apparat wurde sodann in einen Glascylinder gestellt, welcher für niedere Temperaturen mit Aether gefüllt war, der durch eine umgebende Kältemischung entsprechend abgekühlt wurde. Für die höheren Temperaturen bestand die Füllung aus Wasser.

Durch Ablesen mit dem Fernrohr konnte für die einzelne Temperatur der Stand der Quecksilbersäule in den beiden Schenkeln bestimmt werden und aus dem Volumen der zusammengepressten Luft liess sich der entsprechende Druck berechnen. Auf diese Weise wurden folgende Werte gefunden:

Temper.	Druck in Atm.	Temper.	Druck in Atm.
— 33°	1,8	— 2°	4,8
— 19°	2,7	+ 1°	5,1
— 15°	3,1	+ 5,5°	5,9
— 11°	3,6	+ 12,5°	7,1
— 5°	4,1		

Da die Messungen dieser Art wegen der Kleinheit des Luftvolumens bei höheren Temperaturen zu ungenau ausfielen, so wurden hier die Ablesungen an dem Federmanometer einer Cailletet'schen Pumpe gemacht, während das Gas durch diese bei verschiedener Temperatur teilweise verdichtet wurde.

Der Apparat, in welchem diese Verdichtung vor sich ging, hatte die bekannte Form (Fig. 2), wie sie in Verbindung mit einer kleinen hydraulischen Presse von Cailletet eingeführt wurde. Das Quecksilber in A wird in die mit dem Gas gefüllte Glasröhre b gepresst und das Gas verflüssigt sich in dem engeren und dickwandigeren Teile c derselben. Die Röhre c wird mit einem Glascylinder umgeben, welcher eine entsprechend erhitzte oder abgekühlte Flüssigkeit enthält.

Die Prüfung des Federmanometers, welche noch vorgenommen werden musste, wird beim Aethan näher behandelt werden.

Die Resultate, welche diese weiteren Druckbeobachtungen ergaben, waren:

Temperatur	Druck
+ 22°	9,0 Atm.
+ 53°	17 „
+ 85°	35 „
+ 102°	48,5 „

Der kritische Druck wäre also 48,5 Atm.

Um die Dichte des flüssigen Propans zu bestimmen, wurden zwei enge, dickwandige und mit einer Millimeter-Teilung versehene Glasröhren von 19 cm Länge genau auskalibriert. Die Röhren waren unten zugeschmolzen, oben zu einer Capillare ausgezogen, welche mit einer Marke versehen wurde. Bis zu dieser Marke wurden sie mit Quecksilber gefüllt und bei einer bekannten Temperatur gewogen. Aus dem Gewicht der Röhre mit Quecksilber gefüllt und in leerem Zustand, bezw. voll Luft, ergab sich der Inhalt der Röhre bis zu der bestimmten Marke. Das flüssige Propan wurde sodann auf die gewöhnliche Weise wieder in die Röhre gebracht, die Luft durch kurzes Verdampfenlassen der Flüssigkeit ausgetrieben, und die Capillare an der betreffenden Marke abgeschmolzen.

Die Füllung mit Propan in den beiden Röhren wurde so bemessen, dass in einer Röhre die Flüssigkeit, in der andern der gasförmig bleibende Teil die weitaus grössere Hälfte des Raumes einnahm.

Die beiden Röhren wurden nun neben einander in einen Glascylinder mit Wasser gebracht, welches auf der gewünschten Temperatur gleichförmig gehalten wurde. Mit dem Fernrohr konnte dann der Raum, welchen die Flüssigkeit und welchen das Gas in den beiden Röhren einnahm, bestimmt werden.

Aus dem bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Volumen der Flüssigkeit und des Gases in beiden Röhren lässt sich nun die Dichtigkeit der ersteren auf zwei verschiedene Arten berechnen:

1. Man kann annehmen, das Gas habe die normale aus dem Molekulargewicht nach der Formel $\delta = \frac{m}{28{,}87}$ zu berechnende auf Luft bezogene Dichte, und kann weiter mittelst dieser das Gewicht g des gasförmigen Teils nach der Formel $g = \frac{v \cdot \delta \cdot p}{0{,}76\ (1+\alpha t)} \cdot 0{,}001293$ berechnen. Der Druck p wird dabei aus den Spannungsmessungen interpoliert, die Temperatur t und das Volumen v des Gases sind

unmittelbar beobachtet. Zieht man das Gewicht des Gases von dem Gesamtgewicht des Inhalts der Röhre ab, welches sich aus dem Gewicht der mit Luft gefüllten und der mit Propan gefüllten Röhre ergiebt, so bleibt das Gewicht der Flüssigkeit, welches man nur durch deren gemessenes Volumen zu dividieren braucht, um die Dichte zu erhalten.

2. Kann man auch von der Ueberlegung Gebrauch machen, dass in beiden Röhren das gesamte Gewicht gleich der Summe der Gewichte des Gases und der Flüssigkeit ist, die Dichtigkeit aber in beiden Röhren bei gleicher Temperatur die gleiche bleibt.

Bezeichnet man die für die Flüssigkeit geltenden Grössen durch grosse, die für die Gase durch kleine Buchstaben und giebt man den an der zweiten Röhre gemessenen Grössen einen Index, so erhält man die Gleichungen:

$$D \cdot V + d \cdot v = G$$
$$D \cdot V_1 + d \cdot v_1 = G_1$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich nach Elimination von d (der auf Wasser von 4° C. bezogenen Dichte des Gases) die Dichte der Flüssigkeit D berechnen. G ist das Gesamtgewicht des Propans in der Röhre.

Von den nachfolgenden Resultaten wurde das mittlere auf diesem, das erste und letzte auf dem zuerst besprochenen Wege aus den an den beiden Röhren gemachten Messungen berechnet:

Temperatur	0°	+6,2°	11,5°	15,9°
berechnet aus Röhre I	0,537	0,528	0,521	0,511
„ „ „ I+II	0,539	0,530	0,523	0,517
„ „ „ II	0,532	0,525	0,518	0,512
Mittelwert	**0,536**	**0,524**	**0,520**	**0,515**

Die verschiedenen Konstanten, welche für das Propan gefunden wurden, sind bereits veröffentlicht worden [1]). Die Werte haben sich inzwischen noch etwas geändert, weil damals die Korrektionen an Thermometer und Manometer nicht in Betracht gezogen wurden. Auch die Werte für die Dichtigkeit sind ein klein wenig anders geworden, da bei der ersten Bestimmung irrtümlicherweise das Gewicht der Luft bei der Wägung der Röhren vor dem Einfüllen des Propans nicht berücksichtigt wurde.

1) Ber. D. chem. Ges. **26**, II, p. 2071.

Die zweite Untersuchung erstreckte sich auf das **Aethan** C_2H_6.

Das Gas wurde dargestellt nach dem Verfahren von Gladstone und Tribe mittelst Aethyljodid und verkupfertem Zink: 150 Gr. trockenes Aethyljodid, also nahezu 1 Gr. Molekulargewicht, C_2H_5J = 155,5, und gleiche Gewichtsteile absoluten Alkohols wurden in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, dazu kam das Zink-Kupferpaar, von dessen Beschaffenheit hauptsächlich der gute Verlauf der Reaktion abhängt. Bereitet wurde dasselbe aus Schnitzeln von ganz dünnem Zinkblech, welches zuerst etwas angeätzt und dann mit einer sehr verdünnten, nur schwach gefärbten Kupfervitriollösung so oft behandelt wurde, bis sich ein dicker, pulveriger Ueberzug auf dem Zink gebildet hatte. Die so behandelten Zinkblechstücke wurden dann mit Alkohol gewaschen und gut getrocknet.

Die Einwirkung des Aethyljodids auf das Zink wurde durch Erwärmen des Kolbens eingeleitet und ging dann von selbst ganz lebhaft weiter.

Das Gas passierte drei Waschflaschen: mit alkoholischem Kali, Bromwasser und Natronlauge. Die Ausbeute betrug 26 Liter in 3 Stunden, d. i. ziemlich genau die berechnete Menge.

Um die Kondensation des Gases zu bewirken, wurde es versuchsweise mit einer Mischung aus fester Kohlensäure und Aether abgekühlt, es zeigte sich jedoch dabei noch keine Flüssigkeit, die Temperatur war noch nicht niedrig genug.

Unter diesen Umständen musste die Verdunstungskälte eines andern geeigneten Gases in Verwendung gezogen werden. Am bequemsten erwies sich dafür das flüssige Aethylen. Dieses Gas, von dem eine beträchtliche Menge nötig war, wurde hergestellt nach dem kontinuierlichen Prozess von Erlenmeyer und Bunte aus 90%igem Alkohol und roher konzentrierter Schwefelsäure. Das Gemisch wurde in einem 3—4 Liter haltenden Kolben erhitzt, dessen Boden mit einer Lage Sand bedeckt war, um das Schäumen der Flüssigkeit zu verhindern. Für den Anfang der Operation werden in den Kolben 150 g Schwefelsäure und 25 g Alkohol gegeben, das Gemisch so hoch erhitzt, bis es beginnt zu verkohlen, und dann lässt man gleiche Teile Alkohol und Schwefelsäure zufliessen, so dass eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Wird nicht hoch genug erhitzt, so bildet sich ziemlich viel Aether, der bei der späteren Operation mit dem Gas störend wirkt.

Das Gas wurde in einem Gasometer aufgesammelt, welches

350 Liter fasste. Die Füllung desselben brauchte etwa 8 Stunden und erforderte ca. $^{5}/_{4}$ Liter Alkohol. Gewaschen wurde das Gas zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Natronlauge.

Um das Aethylen zu verflüssigen, diente eine Natterer'sche Pumpe von der üblichen Konstruktion. Ehe das Gas in den Cylinder der Pumpe trat, wurde es noch einmal mit Natronlauge gewaschen, da es gern schweflige Säure enthielt, und dann sorgfältig mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet.

Die eiserne Flasche, in welcher das Gas komprimiert wurde, befand sich in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz, sie fasste ca. 800 cc oder 300 g flüssiges Aethylen, gerade etwa ein Gasometer voll von dem Gas. Die Verflüssigung brauchte etwa 3 Stunden.

Um nun die Messung der ziemlich niedrigen Temperatur, bei welcher sich voraussichtlich das Aethan verdichtete, bewerkstelligen zu können, musste zuerst zur Wahl des geeigneten Instruments geschritten werden.

Ein Quecksilberthermometer war von vornherein ausgeschlossen, das Alkoholthermometer ist sehr unempfindlich und nimmt ziemlich viel Raum ein, das Luftthermometer besitzt letzteren Fehler in noch höherem Masse, so dass es kaum möglich ist, dasselbe überall auf der gleichen Temperatur zu halten, welche die kleine Menge siedendes Aethan besitzt. Es blieb somit nichts übrig, als zu einem Thermoelement zu greifen. Dasselbe bestand aus einer Kombination von einem Kupferdraht mit einem Neusilberdraht, die zusammengelötet waren. Die beiden andern Enden, an welche der Leitungsdraht angelötet war, steckten in einem Gefäss mit Petroleum, dessen Temperatur ein Quecksilberthermometer anzeigte.

Die Ausschläge wurden an einem Spiegelgalvanometer abgelesen, während in den Stromkreis 5 S.E. Widerstand eingeschaltet waren. Der Nullpunkt des Instruments wurde durch Kurzschliessen des Thermoelements bestimmt, auf diese Weise wurde die Gefahr einer Einwirkung der Temperatur auf den Widerstand der Leitung und damit einer Aenderung des Ausschlags beseitigt.

Ehe das Thermoelement verwendet wurde, musste es so weit wie möglich mit dem Luftthermometer verglichen und nach diesem geaicht werden. Zu diesem Zweck tauchten beide Instrumente in einen Glascylinder, der mit Aether gefüllt war. Der Cylinder befand sich in einem zweiten weiteren Cylinder, der mit einem schlechten Wärmeleiter umwickelt war. In den Raum zwischen beiden Cy-

lindern kam ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, ebenso wurde der Aether im innern Cylinder durch Einwerfen von fester Kohlensäure abgekühlt. Ein Rührwerk, das von einer kleinen Turbine getrieben wurde, sorgte für gleichmässige Verteilung der Temperatur, worauf ganz besonders gesehen werden musste, um richtige Resultate zu erhalten.

Auf diese Weise wurde die Temperatur auf — 72° gebracht. Die grosse Masse der Flüssigkeit und die Abkühlung des innern Cylinders durch umgebende Kohlensäure bewirkte, dass die Temperatur, nachdem sie ihren tiefsten Stand erreicht hatte, nur ganz allmählich zunahm, so dass das Luftthermometer ganz bequem und sogar ein paar Mal für dieselbe Temperatur abgelesen werden konnte. Die gleichzeitige Ablesung des Galvanometers erforderte allerdings zwei beobachtende Personen.

Der Apparat erwärmte sich langsam und dabei wurden in gewissen Zwischenräumen die Instrumente abgelesen.

Die Temperatur, welche das Luftthermometer angab, und die Ausschläge, welche das Thermoelement bewirkte, zwischen — 72° und 0° in ein Koordinatensystem eingetragen, ergaben nahezu eine gerade Linie, die sich gegen den Nullpunkt schwach krümmte. Es können deshalb mit ziemlicher Berechtigung die Werte für die kleine Strecke bis etwa — 90° extrapoliert werden.

Das Instrument war also soweit vorbereitet, um zu Messungen verwendet zu werden. Galvanometer und Fernrohr blieben genau in derselben Stellung und das Thermoelement wurde stets unmittelbar vor seiner Benützung durch Einstecken in schmelzendes Eis kontrolliert.

Der Siedepunkt des Aethans wurde nach diesen Vorbereitungen in folgender Weise bestimmt (Fig. 3):

Das Glasgefäss c von der Form, wie es schon beim Propan verwendet wurde, 19 cm lang und 1,7 cm im Durchmesser, ist von einem Glascylinder b umgeben, der nach oben offen, unten durch einen Kork geschlossen ist; um denselben ist ein zweiter etwas weiterer Glascylinder a gelegt, der oben und unten durch einen Kork geschlossen und mit einem schlechten Wärmeleiter umwickelt ist. Durch den oberen Kork ragt in den Zwischenraum von b und c eine dünne Kupferröhre von 20 mm Durchmesser, welche in eine enge Bleiröhre l übergehend zu der Natterer'schen Flasche N führt, die das flüssige Aethylen enthält. Die Flasche ist mit einem Blechcylinder umgeben, der zur Aufnahme einer Kältemischung dient.

Das Aethylen wird also in N mit Schnee und Kochsalz abgekühlt, gelangt dann in die im Gefäss K liegende spiralförmig gewundene Bleiröhre und wird hier mit fester Kohlensäure und Aether auf noch niedrigere Temperatur gebracht, mit welcher es den Cylinder b erreicht.

Das flüssige Aethylen strömt dabei aus dem Kupferrohr in sprühendem Regen aus, die ersten Mengen vergasen rasch, bis der Apparat genügend abgekühlt ist, dann aber bleibt es unter Atmosphärendruck flüssig und füllt den Raum zwischen b und c an. Die verdunstende Flüssigkeit muss aus dem Raum zwischen b und c in den äusseren Cylinder a ziehen und kann von dessen Boden aus durch das Rohr e entweichen. Durch diese Anordnung wird die erzeugte Kälte genügend ausgenützt.

Das Aethan gelangt gut getrocknet durch die Röhre f in das Gefäss H, wird hier mit Kohlensäure und Aether abgekühlt und in dem Destilliergefäss c durch das verdunstende Aethylen kondensiert, nachdem es die Luft aus c durch die Röhre s verdrängt hat. Es sammelt sich im unteren Teil von c, der mit einer Glaskappe d umgeben ist, die etwas Chlorcalcium enthält, damit sich das Innere nicht beschlägt und die Beobachtung hindert. In die Flüssigkeit taucht die eine Lötstelle des Thermoelements ein, während die andere in dem Gefäss J in Petroleum auf der Temperatur der umgebenden Luft gehalten wird.

Lässt man sich den Apparat erwärmen oder entfernt man die Kappe d, so gerät das flüssige Aethan ins Sieden. Das verdampfende Gas wird in dem Gasometer G aufgesammelt, um später analysiert zu werden.

Als das Aethan in regelmässigem Sieden sich befand, wurde der Ausschlag am Spiegelgalvanometer abgelesen. Siedeverzug musste wie beim Propan durch Erschüttern des Apparats vermieden werden.

Aus 12 Beobachtungen, zum Teil mit neuen Füllungen des Apparats, ergab sich als Ausschlag des Galvanometers im Maximum 310,1 Skalenteile, im Minimum 307,4, im Mittel also 309,1 Skalenteile. Nach früheren Bestimmungen durch Extrapolation aus der erhaltenen Kurve entspricht dies einer Temperatur von — 90° im Maximum, — 89° im Minimum und — 89,5° im Mittel. Es würde somit eine Temperatur von — 89,5° dem Siedepunkt des Aethans am nächsten kommen.

Der Druck, unter welchem das Gas siedete, betrug 735 mm. Im flüssigen Zustand ist es wie das Propan ganz farblos.

Das Ergebnis der Analyse desselben ist:

	A = 5,006	
	O_2 = 29,877	
+ O_2 = 34,884		C = 2,509
	Contr. 12,566	
nach der Explos. 22,318		K = 2,043
	CO_2 10,237	
nach d. Absorption von CO_2 12,081		

Formel des Gases $\overset{C}{_{2,04}}\ \overset{H}{_{6,03}}$

Um die Dichtigkeit des flüssigen Aethans zu bestimmen, liess sich das Verfahren wie beim Propan nicht anwenden, da es nicht gut möglich war, das Aethan in Glasröhren einzuschmelzen, es musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Zur Verflüssigung des Gases diente die Cailletet'sche Pumpe in Verbindung mit einem Gussstahlcylinder. Derselbe wurde in der abgebildeten Form (Fig. 4) durch Universitäts-Mechaniker Albrecht hier und die Maschinenfabrik Esslingen von Krupp in Essen bezogen und besitzt 53 cm Höhe und einen Durchmesser von 13 cm.

Im Innern des Cylinders befindet sich ein Glasrohr von 5,6 cm Durchmesser, welches, soweit es aus dem Apparat hervorragt, in eine engere dickwandige Röhre ausläuft, die mit einer Teilung versehen und auskalibriert wurde; eine ganz enge Platinröhre a führt im Innern der Glasröhre bis in die Kuppe des engeren Rohres, sie geht durch den Boden des Cylinders und wird aussen durch den Hahn b geschlossen.

Der Apparat wurde ganz mit Quecksilber gefüllt und dann das Aethan getrocknet durch den Hahn b und die Röhre a eingeleitet, das Quecksilber lief durch die Oeffnung c ab.

Um mit dem Inhalt der Platinröhre nicht rechnen zu dürfen, wurde dieselbe nach Einleiten des Gases mit Quecksilber angefüllt. Durch Verbinden der Oeffnung c mit der hydraulischen Presse liess sich das Aethan komprimieren und verflüssigte sich in dem herausragenden Teil der Glasröhre. Der Druck wurde soweit gesteigert, bis sämtliches Gas flüssig war und die Kuppe der Röhre vollständig ausfüllte, dann wurde mit dem Fernrohr das Volumen der Flüssigkeit an der Teilung abgelesen. Die Beobachtungen wurden bei Zimmertemperatur und bei 0° durch Abkühlen mit Schnee angestellt

und dann das Aethan durch das Ventil b abgelassen und in einem Gasometer über Quecksilber aufgefangen. Die Zuleitungsröhren waren alle mit Quecksilber gefüllt, um keine Luft in das Gas zu bekommen, und zum Schluss wurde ein Teil des Quecksilbers in dem Cylinder nachgepresst, um jede Spur Gas in das Gasometer zu führen.

Das Volumen des flüssigen Aethans im Glasrohr war bekannt, es musste nur noch das Stück Platinrohr, welches in die Flüssigkeit ragte und dessen Volumen schon früher ermittelt wurde, abgezogen werden. Das Bunsen'sche Quecksilber-Gasometer, in welchem das gasförmige Aethan aufgesammelt wurde, war mit einer Millimeter-Teilung versehen und es liess sich mit dem Fernrohr der Stand des Quecksilbers darin ablesen und mit Berücksichtigung von Druck und Temperatur das Volumen des Gases finden. Das entsprechende Gewicht wurde berechnet nach der Formel

$$G = \frac{V \cdot P}{(1 + \alpha t)\ 0{,}76} \cdot D$$ (Dichte des gasförm. Aethans bezogen auf Wasser)

und gefunden G = 0,45112 g.

Das Volumen des flüssigen Aethans v betrug bei 0° 1,0111 cc, bei 10,5° 1,1382 cc,

somit die Dichte $D = \frac{G}{v} = 0{,}44616$ bei 0° und 0,39634 bei 10,5° C.

Die Dampfspannungen des Aethans bei verschiedener Temperatur wurden mit demselben Apparat bestimmt wie die Dichtigkeit. Um die Glasröhre G auf die erforderliche Temperatur zu bringen, war sie mit einem weiteren Glascylinder umgeben, in welchen für niedrige Temperaturen Aether und feste Kohlensäure kam, für höhere Wasser, das durch Einleiten von Dampf entsprechend erhitzt wurde.

Der Druck wurde abgelesen an dem Federmanometer der Cailletetschen Pumpe. Von 3 Manometern ein und derselben Firma (Schäffer und Budenberg, Buckau) zeigten dabei alle drei einen andern Druck an, der oft, namentlich an den älteren Exemplaren, Differenzen von 10 Atm. ergab, ein Beweis, dass diese Instrumente für genauere Druckmessungen nicht ohne weiteres benützt werden können.

Um nun einigermassen einen Anhaltspunkt zu haben, wurden die Ablesungen auf eines der Instrumente, welches noch ganz neu war, reduziert. Dieses letztere wurde dann auf folgende Weise kontrolliert:

In den Apparat (Fig. 4) wurde eine gewisse Menge trockene Luft gebracht, diese komprimiert, bis das Manometer den zu kon-

trollierenden Druck anzeigte, dann von der Luft durch das Ventil b etwas abgelassen und dessen Volumen bei Atmosphärendruck gemessen. Der Druck im Apparat wurde dann wieder auf die gleiche Höhe gebracht und aus der nunmehrigen und früheren Einstellung liess sich das Volumen der Luft bei dem bestimmten Druck erkennen. Aus dem Volumen der abgelassenen Menge Luft in komprimiertem Zustand und unter Atmosphärendruck konnte leicht der Druck berechnet werden. Die Quecksilbersäule in dem Apparat musste dabei immer berücksichtigt werden.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmen ziemlich überein mit den Angaben des einen noch neuen Manometers.

Noch genauer liess sich eine Kontrolle der Manometer durchführen mit einem von Ostwald angegebenen Instrument, welches hier von Universitäts-Mechaniker Albrecht in zweckentsprechender Weise angefertigt wurde. Das Instrument gleicht einer kleinen Pumpe, deren Kolben aus Stahl von 8,25 mm Durchmesser ganz genau ohne Anwendung eines Dichtungsmittel in den vertikal stehenden Cylinder passt. Der Kolben bildet die Axe einer Messingscheibe, auf welche scheibenförmige Gewichte aus Blei in zentrischer Lagerung gebracht werden. Der Durchmesser des Kolbens ist genau bekannt. Daraus und aus dem Gewicht des Kolbens samt den darauf liegenden Gewichten lässt sich bequem der Druck auf die Flächeneinheit bestimmen. Das Instrument wurde durch eine dickwandige Kupferröhre mit der Cailletet'schen Pumpe und dem zu prüfenden Manometer in Verbindung gebracht und der Druck soweit gesteigert, dass der Kolben des Instruments sich einige Centimeter hob. Um keine Fehler durch die Reibung des Kolbens zu erhalten, wurde die Scheibe mit den Gewichten in Rotation versetzt, in welcher sie ziemlich lange verharrte; die Einstellung erfolgte immer wieder ganz genau bei einer Aenderung der Stellung des Kolbens.

Der Druck des Aethans, auf diese Weise geprüft, war bei verschiedener Temperatur folgender:

Temperatur	Druck in Atm. = 1,0332 kg auf den qcm
— 31°	11
— 20°	14,5
— 11°	18,3
0°	23,3
+ 15°	32,3
+ 34,5°	50 = krit. Druck.

Die kritische Temperatur beträgt also 34,5° C., der kritische Druck 50 Atm.

Zusammenstellung der Ergebnisse:

Siedepunkt	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Dichte des flüssigen Gases
Aethan — 89,5° bei 735 mm	+ 34,5°	50 Atm.	0,446 bei 0° 0,396 „ 10,5°
Propan — 37,0° bei 760 mm	+ 102°	48,5 Atm.	0,536 „ 0° 0,524 „ 6,2° 0,520 „ 11,5° 0,515 „ 15,9°

Zum Vergleich seien die schon länger bekannten Konstanten vom Methan und Butan noch angeführt:

Siedepunkt	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Dichte des flüssigen Gases
Methan — 164°	— 81,8° (Olszewski)	54,9 Atm.	0,415 bei — 164° (Olszewski J. 1887, 72)
	— 95,9° (Dewar)	50 Atm.	
Butan + 1°	—	—	0,60 bei 0°

Fig. 1.

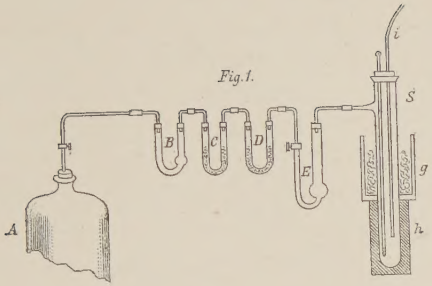

Fig. 3.

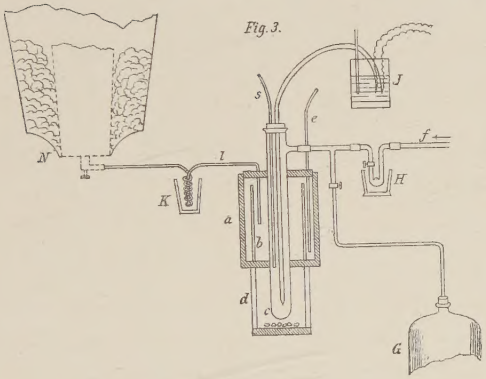

Fig. 2.

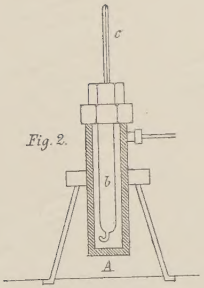
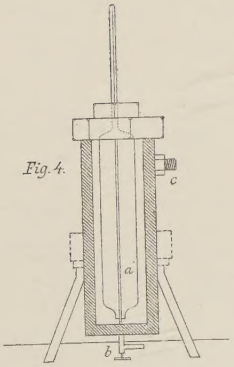
Fig. 4.